

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-219375

(43)Date of publication of application : 18.08.1998

(51)Int.Cl.

C22C 14/00  
 A61C 8/00  
 A61L 27/00  
 C22C 30/00  
 C22F 1/18  
 // C22F 1/00  
 C22F 1/00  
 C22F 1/00

(21)Application number : 09-020588

(71)Applicant : DAIDO STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 03.02.1997

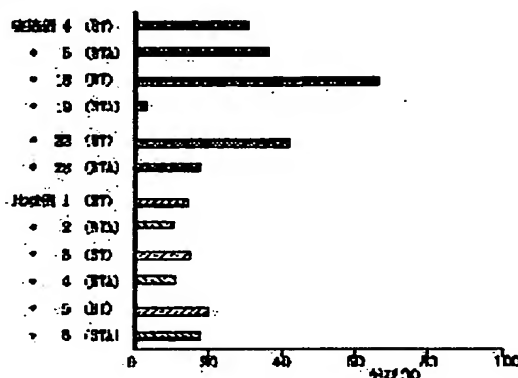
(72)Inventor : ARAYA MITSUO  
 MORINAGA MASAHIKO  
 KURODA DAISUKE

## (54) TITANIUM ALLOY AND HARD TISSULAR SUBSTITUTIVE MATERIAL USING SAME

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new titanium alloy having strength particularly suitable for an organic hard tissular substitutive material for the such as bone, a part of the bone, prostheses for the bone, an artificial joint, a dental root, and an implant, and also having high elongation and low elastic modulus and also to provide a hard tissular substitutive material using this titanium alloy.

**SOLUTION:** The titanium alloy has a composition consisting of, by weight, 20-60%, in total, of Nb and Ta and the balance Ti with inevitable impurities. It is desirable to regulate Nb content and Ta content to >15-50% and >6-20%, respectively. One or >2 kinds among <=10% Mo, <=5% Zr, and <=5% Sn are further added to the above titanium alloy. The hard tissular substituting material is obtained by subjecting these titanium alloys to solution heat treatment or further to aging treatment.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C), 1998,2000 Japan Patent Office

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-219375

(43)Date of publication of application : 18.08.1998

(51)Int.Cl. C22C 14/00  
A61C 8/00  
A61L 27/00  
C22C 30/00  
C22F 1/18  
// C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00

(21)Application number : 09-020588

(71)Applicant : DAIDO STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 03.02.1997

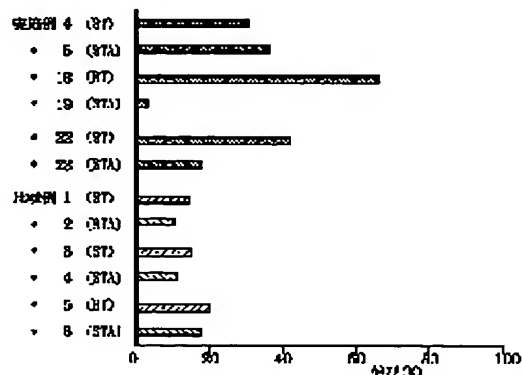
(72)Inventor : ARAYA MITSUO  
MORINAGA MASAHIKO  
KURODA DAISUKE

## (54) TITANIUM ALLOY AND HARD TISSULAR SUBSTITUTIVE MATERIAL USING SAME

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new titanium alloy having strength particularly suitable for an organic hard tissular substitutive material for the such as bone, a part of the bone, prostheses for the bone, an artificial joint, a dental root, and an implant, and also having high elongation and low elastic modulus and also to provide a hard tissular substitutive material using this titanium alloy.

SOLUTION: The titanium alloy has a composition consisting of, by weight, 20-60%, in total, of Nb and Ta and the balance Ti with inevitable impurities. It is desirable to regulate Nb content and Ta content to >15-50% and >6-20%, respectively. One or ≥2 kinds among ≤10% Mo, ≤5% Zr, and ≤5% Sn are further added to the above titanium alloy. The hard tissular substituting material is obtained by subjecting these titanium alloys to solution heat treatment or further to aging treatment.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-219375

(43)公開日 平成10年(1998)8月18日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
 C 2 2 C 14/00  
 A 6 1 C 8/00  
 A 6 1 L 27/00  
 C 2 2 C 30/00  
 C 2 2 F 1/18

識別記号

F I

C 2 2 C 14/00 Z  
 A 6 1 C 8/00 Z  
 A 6 1 L 27/00 L  
 C 2 2 C 30/00  
 C 2 2 F 1/18 H

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-20588

(22)出願日 平成9年(1997)2月3日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成8年9月30日  
 社団法人日本鉄鋼協会開催の「第132回秋期講演大会」  
 において文書をもって発表

(71)出願人 000003713

大同特殊鋼株式会社

愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号

(72)発明者 新家 光雄

愛知県豊橋市野依台1-24-13

(72)発明者 森永 正彦

愛知県名古屋市中区丸の内二丁目10番28号  
 グランエステート丸の内1002号室

(72)発明者 黒田 大介

愛知県豊橋市橋良町字東郷20-4 ハイツ  
 サーティーワン2-A

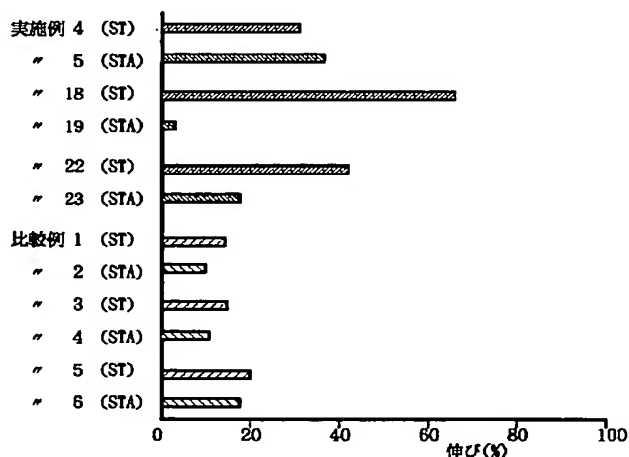
(74)代理人 弁理士 鈴木 学

(54)【発明の名称】 チタン合金とこれを用いた硬質組織代替材

(57)【要約】

【課題】 骨又はその一部、或いはその補助材、人工関節、歯根、又はインプラント材等の生体の硬質組織代替材に特に適した強度と、高い伸び、及び低い弾性率を有する新たなチタン合金と、これを用いた硬質組織代替材を提供する。

【解決手段】 Nb及びTaを合計で20wt%～60wt%含み残部がTiと不可避免の不純物からなるチタン合金。上記Nbの含有量は15wt%超～50wt%以下の範囲が、また、上記Taは6wt%超～20wt%以下の範囲が望ましい。これらのチタン合金に、更に10wt%以下のMo、5wt%以下のZr、又は5wt%以下のSnの一種又は二種以上を添加したチタン合金も含まれる。更に、これらのチタン合金を溶体化処理し、或いはその後、に時効処理した硬質組織代替材も含まれる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】Nb及びTaを合計で20wt%～60wt%含み、残部がTiと不可避免の不純物からなることを特徴とするチタン合金。

【請求項2】前記Nbの含有量が15wt%超～50wt%以下であることを特徴とする請求項1に記載のチタン合金。

【請求項3】前記Taの含有量が6wt%超～20wt%以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載のチタン合金。

【請求項4】前記チタン合金に、更に10wt%以下のMo、5wt%以下のZr、又は、5wt%以下のSnの一種又は二種以上を添加したことを特徴とする請求項1乃至3に記載のチタン合金。

【請求項5】前記チタン合金に溶体化処理を施し、このチタン合金の結晶粒を再結晶させたことを特徴とする請求項1乃至4に記載の硬質組織代替材。

【請求項6】前記溶体化処理の後に、前記チタン合金に時効処理を施したことを特徴とする請求項5に記載の硬質組織代替材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なチタン(Ti)合金に関し、特に生体の人工骨材又はその一部、或いはそれらの補助材のような硬質組織代替材に適したチタン合金と、このチタン合金を用いた硬質組織代替材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、歯科用の人工歯根や医療用の人工骨材には、Ti-6wt%A1-4wt%Vに代表されるチタン合金が適用又は検討されている。これは、チタンが他の金属に比べ、生体内において高い適応性を有することによる。しかし、種々の研究によると、上記チタン合金のうちV(バナジウム)は、生体の細胞に対し、毒性を有することが指摘されている。このため上記Vに替えてNbやFeを添加したTi-6wt%A1-7wt%Nbや、Ti-5wt%A1-2.5wt%Fe等の所謂 $\alpha+\beta$ 型のチタン合金が提案されている。しかし乍ら、これらの合金中のA1(アルミニウム)は、ある種の痴呆症を招くという指摘もなされている。

【0003】そこで、上記毒性やアレルギー性の指摘がない金属元素を用い、 $\alpha+\beta$ 型チタン合金よりも高い伸びと、優れた冷間加工性を有すると共に、弾性率を低くして生体内の硬質組織に近付けるべく $\beta$ 型チタン合金が提案されるようになった。この $\beta$ 型チタン合金には、例えばTi-13wt%Nb-13wt%Zr、Ti-16wt%Nb-10wt%Hf、Ti-15wt%Mo、Ti-15wt%Mo-5wt%Zr-3wt%A1、Ti-12wt%Mo-6wt%Zr-2wt%Fe、Ti-15wt%Mo-2.8wt%Nb-0.2wt%Si-0.26wt%O等が含まれている。しか

し乍ら、上記各 $\beta$ 型チタン合金のうち、どのような成分組成の合金が人工骨材等のような硬質組織代替材に適しているか、あまり研究されておらず、未だ不明確であった。

## 【0004】

【発明が解決すべき課題】本発明は、上記従来の技術に鑑み、生体の硬質組織代替材に特に適し、生体に対し毒性やアレルギーが少なく、適度な強度と高い伸び率、及び低い弾性率を有すると共に、耐食性にも優れた生体の活動にフィットする新たなチタン合金と、このチタン合金を用いた硬質組織代替材を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、 $\beta$ 型チタン合金について発明者らが鋭意研究した結果、チタンに対しNb(ニオブ)と共にTa(タンタル)を併せて所定量ずつ添加することに着目することにより得られたものである。即ち、本発明のチタン合金は、Nb及びTaを合計で20wt%～60wt%含み、残部がTiと不可避免の不純物からなることを特徴とする。係る組成の合金にすると、上記課題を解決することが可能となる。尚、上記NbとTaを合計する範囲の上限は、50wt%とするのが望ましい。このチタン合金のうち、Nbの含有量は、15wt%超～50wt%以下の範囲内にあることが望ましい。Nbが15wt%以下では、金属組織中に $\alpha$ 相が析出し、一方、Nbが50wt%を超過すると、伸びが不足し始めるためであり、Nbのより望ましい上限は45wt%である。

【0006】また、前記Taの含有量は、6wt%超～20wt%以下の範囲内にあることが望ましい。Taが6wt%以下になると伸びが不足し始め、一方、Taが20wt%を超過すると、合金自体の融点が上がり過ぎるためであり、Taのより望ましい上限は15wt%である。更に、上記の各チタン合金に対し、更に、10wt%以下のMo(モリブデン)、5wt%以下のZr(ジルコニウム)、又は、5wt%以下のSn(錫)の一種又は二種以上を添加したものも含まれる。係る各元素を添加することにより、一層安定した特性を有するチタン合金を得ることが可能となる。

【0007】また、本発明には、上記チタン合金を用い、これらに溶体化処理を施して、その結晶粒を再結晶させたことを特徴とする硬質組織代替材、及びその溶体化処理の後に更に時効処理を施した硬質組織代替材も含まれる。上記溶体化処理及び／又は時効処理を施すことにより、 $\beta$ 相における結晶粒が微細化され、強度を適正に高め、且つ伸びと弾性率を適正化することができる。係る硬質組織代替材によれば、骨、又は歯根として、或いは、義歯、義肢、又は義足等の構成部材として用いることで、生体の活動に馴染んだ特性及び効果を得ることができ、医療技術の向上に寄与することが可能となる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施に好適な形態を実施例と共に説明する。Tiをベースとし、Tiと共に生体への適応性の高いNb及びTaを組合せ、更にMo、Zr、又はSnを付随的に添加した種々の成分組成を有するチタン合金をそれぞれ溶解した。これらの合金を鋳型中に鋳込んで一定サイズのインゴットをそれぞれ得た。次いで、係る各インゴットに所定の冷間加工を施した後、それらの各加工材から所要数の薄板を切り出した。次に、これらの薄板にそれぞれ所定の溶体化処理及び／又は時効処理を施した(図1参照)後、所要形状の試験片に仕上げて引張り試験等を行った。また、比較例として、前記従来技術に示した $\alpha + \beta$ 型及び $\beta$ 型のチタン合金を、上記図1と同じ溶解から熱処理までのプロセスを経させて試験片とし、これらについても同じ引張り試験等を行った。

## 【0009】

【実施例】以下において具体的な実施例を挙げて、比較例と共に説明する。Tiに生体への適応性の高いNb及びTaを種々組合せ、更にMo、Zr、又はSnを付随的に添加した表1に示す各成分組成のチタン合金を溶解した。一方、比較例として、表1に示すTi-6wt%A1-4wt%V等( $\alpha + \beta$ 型)と、Ti-13wt%Nb-13wt%Zr等( $\beta$ 型)を溶解した。

## 【0010】

## 【表1】

【0011】次いで、これらの各チタン合金を所定の鋳型中において鋳造し、それぞれについて45gのボタンインゴットを得た。係る各ボタンインゴットに対し冷間圧延(圧下率75%)を行って、各合金組織内の結晶粒を微細化させた延べ板を得た。次に、これらチタン合金の各延べ板から、薄板を各合金についてそれぞれ10片ずつ切り出した。更に、各薄板に対し、表1に示す条件の溶体化処理(ST)を行って、それらの組織内に10~50 $\mu$ m程度の結晶粒径に再結晶させると共に、そのうちの5片ずつについては、その後、引き続いて時効処理(STA)を施した(図1参照)。

【0012】尚、前記表1中の時効処理(Aging)の処理時間を3時間以上としたのは、図2のグラフに示すように、3時間未満では硬度が不安定であるのに対し、これを越えると安定した硬度になるためである。上記各薄板は、図3に示す引張り試験片1に仕上げ加工される。これらの各試験片1についてJIS; Z2241に従って引張り試験を行うことにより、引張り強さ( $\sigma_B$ /MPa)、0.2%耐力( $\sigma_{0.2}$ /MPa)、伸び率(%)、及び弾性率(GPa)をそれぞれ測定した。それらの測定結果(平均値)を表2に示す。

## 【0013】

## 【表2】

【0014】前記表2の結果を分かり易くするため、実

施例No. 4, 5, 18, 19, 22, 23と比較例No. 1~6の各引張り強さ、伸び率、及び、弾性率をそれぞれ図4乃至図6にグラフとして示した。尚、0.2%耐力のグラフは、図4の引張り強さと同様の傾向であったため、省略した。これらの結果から、各実施例の溶体化処理のみを施したST材(4, 18, 22)は、何れも伸び率が30%以上と各比較例よりも高くなり(図5参照)、また、引張り強さと弾性率は比較例よりも低い値を示した(図4, 6参照)。尚、比較例のように、引張り強さと弾性率が高いと、それらが生体に適用された部位に接する骨等の表面を磨耗させ、傷付け易くなる恐れがある。特に骨の弾性率は、約30GPaであるため、これに近い程、生体への適応性が高くなる。これらの結果から、各実施例のチタン合金のST材は、優れた伸び特性を有すると共に、強度や弾性率は比較例よりも低く、生体の硬質組織に近似するので、例えば、骨折部の残存組織内に挿入されると、その変形に対し一体となって追従して変化し、骨の一部となって長く使用することが可能になる。

【0015】一方、各実施例の時効処理も施したSTA材(5, 19, 23)は、引張り強さが同じ組成のST材より高いが、各比較例と同等か又はこれらよりやや低い(図4参照)。また、伸び率は実施例5を除き同じ組成のST材より低下するが、比較例と同等(10%超)以上のものも認められる(図5参照)。更に、弾性率は実施例19を除き比較例よりも低い値を示す(図6参照)。これらの結果から、各実施例のチタン合金のSTA材は、上記ST材とは別の比較的硬い硬質組織に対し、適応性が高いものと思われる。これらの結果から、本発明の前記各チタン合金は、溶体化処理及び／又は時効処理を施すことで、生体内における各種の硬質組織に馴染み易い種々の特性が得られることが理解される。尚、前記溶体化処理は、微細な再結晶粒を得るため、800~1000℃に加熱して30~60分程度保持することが望ましい。また、時効処理は、前記の強度や硬度を得るため、400~500℃に加熱して少なくとも2時間以上保持することが望ましく、最長では24時間保持する場合も含まれる。

【0016】本発明のチタン合金及び硬質組織代替材は、前述した他に、インプラント材、人工関節、又は歯列矯正材等の種々の硬質組織用の代替材、又はその一部の補助材として使用することもできる。また、本発明のチタン合金は、以上のような生体用に限らず、その優れた伸びと適度な強度、低い弾性率、及び優れた耐食性という特性により、医療用以外の各種分野、例えば機械器具材料、福祉器具材料、民生品材料等に適用することも可能である。

## 【0017】

【発明の効果】以上において説明した本発明のチタン合金によれば、適度な強度と高い伸び及び低い弾性率を得ることができる。また、このチタン合金を用いた硬質組織代替材は、生体の硬質組織に適応した優れた特性を有

し、且つ毒性やアレルギーも少なく長期に渉り生体に馴染み易い材料を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の硬質組織代替材を得るプロセスを示す概略の流れ図である。

【図2】本発明のチタン合金の時効処理における硬度と処理時間の関係を示すグラフである。

【図3】(A)と(B)は本発明のチタン合金等を用いた引張り試験片の正面図と側面図である。

【図4】実施例と比較例の引張り強さを示すグラフである。

【図5】実施例と比較例の伸び率を示すグラフである。

【図6】実施例と比較例の弾性率を示すグラフである。

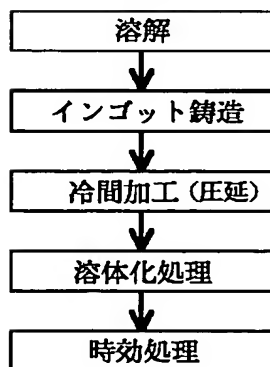
【表1】

No	合金組成 (wt%)	熱処理
1	Ti-16 Nb- 7 Ta	STA; 844℃×0.5 hr→ 400℃×3 hr
2	Ti-20 Nb- 9 Ta	STA; " → "
3	Ti-25 Nb- 11 Ta	STA; " → "
4	Ti-29 Nb- 13 Ta	ST ; 844℃×0.5 hr
5	Ti-29 Nb- 13 Ta	STA; " → 500℃×3 hr
6	Ti-34 Nb- 20 Ta	STA; " → 450℃×3 hr
7	Ti-40 Nb- 10 Ta	STA; " → "
8	Ti-45 Nb- 8 Ta	STA; " → "
9	Ti-50 Nb- 7 Ta	STA; " → "
10	Ti-16 Nb- 13 Ta	STA; " → 400℃×3 hr
11	Ti-21 Nb- 12 Ta	STA; " → "
12	Ti-24 Nb- 14 Ta	STA; " → "
13	Ti-30 Nb- 15 Ta	STA; " → 500℃×3 hr
14	Ti-37 Nb- 10 Ta	STA; " → 450℃×3 hr
15	Ti-42 Nb- 8 Ta	STA; " → "
16	Ti-18 Nb- 10 Ta- 2 Mo	ST ; 844℃×0.5 hr
17	Ti-18 Nb- 10 Ta- 2 Mo	STA; " → 400℃×3 hr
18	Ti-16 Nb- 13 Ta- 4 Mo	ST ; 844℃×0.5 hr
19	Ti-16 Nb- 13 Ta- 4 Mo	STA; " → 450℃×3 hr
20	Ti-34 Nb- 20 Ta- 4.6 Zr	ST ; 844℃×0.5 hr
21	Ti-34 Nb- 20 Ta- 4.6 Zr	STA; " → 400℃×3 hr
22	Ti-29 Nb- 13 Ta- 4.6 Zr	ST ; 844℃×0.5 hr
23	Ti-29 Nb- 13 Ta- 4.6 Zr	STA; " → 450℃×3 hr
24	Ti-29 Nb- 13 Ta- 4.6 Sn	ST ; 844℃×0.5 hr
25	Ti-29 Nb- 13 Ta- 4.6 Sn	STA; " → 400℃×3 hr
26	Ti-29 Nb- 13 Ta- 2 Sn	ST ; 844℃×0.5 hr
27	Ti-29 Nb- 13 Ta- 2 Sn	STA; " → 400℃×3 hr
1	Ti- 6 Al- 4 V	ST ; 955℃× 1 hr
2	Ti- 6 Al- 4 V	STA; " °C× 1 hr→480 °C×4 hr
3	Ti- 5 Al- 2.5 Fe	ST ; " °C× 1 hr
4	Ti- 5 Al- 2.5 Fe	STA; " °C× 1 hr→520 °C×4 hr
5	Ti-13 Nb- 13 Zr	ST ; 775℃× 1 hr
6	Ti-13 Nb- 13 Zr	STA; " °C× 1 hr→425 °C×4 hr

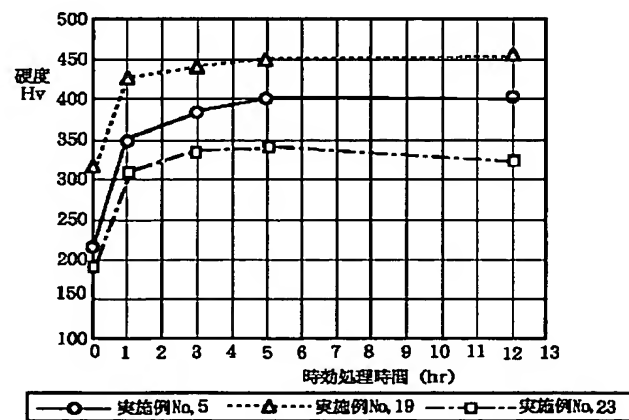
【表2】

No	引張り強さ ( $\sigma_B$ /MPa)	0.2%耐力 ( $\sigma_{0.2}$ /MPa)	伸び率 (%)	弾性率 (GPa)		
実	1	863	840	3	115	
	2	803	715	5	73	
	3	1210	1190	3	115	
	4	560	205	31	63	
	5	570	270	36	65	
	6	580	410	19	55	
	7	560	380	21	53	
	8	566	373	23	53	
	9	420	415	27	50	
	10	840	827	4	104	
施	11	1185	1147	4	112	
	12	1030	968	3	78	
	13	430	425	20	53	
	14	580	410	17	61	
	15	570	410	23	50	
	16	776	564	22	80	
	17	989	852	15	81	
	18	634	550	66	46	
	19	1200	1170	3	112	
	20	415	410	31	49	
例	21	419	417	25	50	
	22	522	245	42	50	
	23	574	330	18	56	
	24	527	453	27	60	
	25	1035	975	3	65	
	26	562	397	23	60	
	27	1021	1000	5	67	
	比較例	1	896	827	15	114
		2	953	822	10	114
		3	901	843	15	115
4		943	886	11	115	
5		798	599	20	83	
6		994	864	18	81	

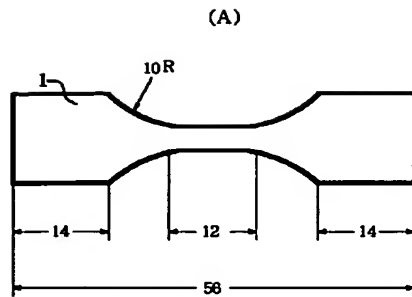
【図1】



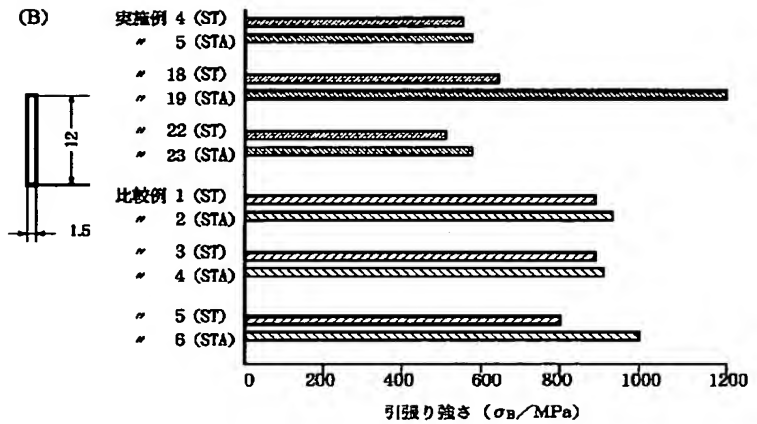
【図2】



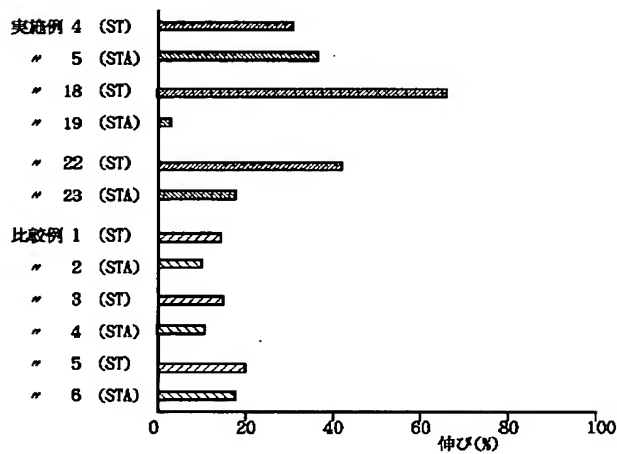
【図3】



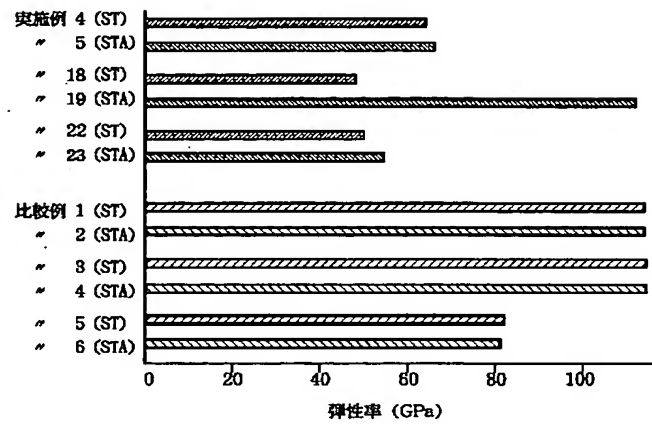
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
// C 2 2 F 1/00

識別記号  
6 3 0  
6 7 5  
6 8 6

F I  
C 2 2 F 1/00

6 3 0 C  
6 7 5  
6 8 6 B



## 分子軌道理論による合金設計

森永正彦\* 村田純教\*\* 江崎尚和\*\*\*

## 1. はじめに

今日のようなスーパーコンピュータの時代では、計算機援用の合金設計が強く望まれている。例えば、知識工学的な手法を用いて、材料設計のためのエキスパートシステムを構築しようとする研究が展開されている<sup>(1)</sup>。また一方では、材料を電子レベルのミクロな立場から捉え、電子構造の計算を基にした理論的な材料設計の可能性も追求されている。筆者らは、後者の立場から分子軌道計算に基づく合金設計についての研究を進めてきた<sup>(2)-(5)</sup>。本稿では最近の結果も踏まえ、その概要を紹介することにする。

## 2. 分子軌道計算

金属、合金の物理的、化学的性質は、その中に含まれている電子の動きと密接に関係している。分子軌道計算の目的は、合金の物性を予測するために用いる合金パラメータを、電子論から導出することにある。意外と思われるかもしれないが、このようなパラメータは、これまでほとんど知られていないのである。

分子軌道計算法にもいろいろあるが、できるだけ第1原理に近い計算法が良い。筆者らは、DV-X $\alpha$  クラスタ法<sup>(6)</sup>を使って、合金元素のまわりの局所的な電子状態をシミュレートしている。ただし、結晶中の仮想分子をここではクラスターと呼んでいる。例えば図1は、鉄やニオブのような体心立方格子の金属の計算に使っているクラスターモデルである。中心の合金元素Mをいろいろ変えて、Mと母金属Xとの間の化学結合の様子を調べる。そしてMが母金属中で示す個性(すなわち合金効果)を表す合金パラメ

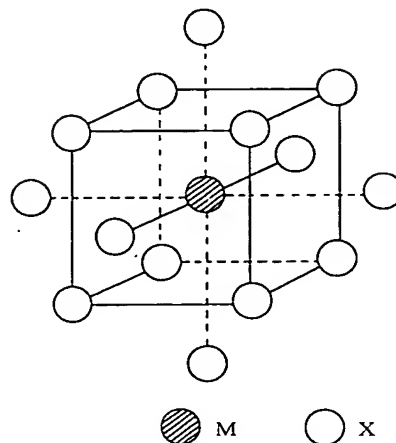


図1 体心立方格子の金属のクラスター模型。

ータを求める。

## 3. 合金パラメータ

どのようなパラメータを合金設計に用いるかは、合金の用途により当然異なってくる。ただし、構造用材料に限れば、以下に述べる2つのパラメータが有用である。

1つは結合次数(Bond order, 以下Boと略称)である。図2(a)に示すように、これは母金属元素Xと合金元素Mの間の電子雲の重なり度合を表すパラメータである。結合次数が大きいほど、MとXの原子間の結合は強い。もう1つは、合金元素Mのd軌道エネルギーレベル(Mdで略称)である。遷移金属の場合、d電子の振舞いが重要であるため、このようなパラメータを用いるわけである。

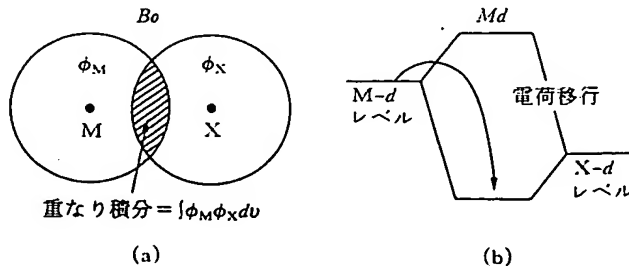


図2 合金設計に用いる合金パラメータ, (a)結合次数と(b) d軌道エネルギーレベル。

\* 豊橋技術科学大学教授; 生産システム工学系

\*\* 豊橋技術科学大学助教授; 生産システム工学系

\*\*\* 豊橋技術科学大学助手; 工作センター

Alloy Design Based on a Molecular Orbital Theory; Masahiko Morinaga, Yoshinori Murata, Hisakazu Ezaki (Toyoohashi University of Technology, Toyohashi)

Keywords: alloy design, molecular orbital method, electronic structure, nickel alloys, iron alloys, aluminum alloys

1992年3月30日受理

この  $Md$  は図 2(b) に示すように、原子の電子陰性度や原子半径と相関をもっている。実際  $X\alpha$  法で求められるエネルギーレベルは、電気陰性度そのものであることが知られている<sup>(7)</sup>。

計算結果の一例として、体心立方格子(bcc)のチタン合金で求められた各元素の  $Md$ ,  $Bo$  値を表 1 に示す。他の合金でも、これらの値が求められている<sup>(4)(8)(10)</sup>。これらは合金特性を表すパラメータとして、分子軌道計算により初めて導出されたということを、特にここで強調しておきたい。

一般の多元系合金においては、第 1 次近似として組成平均をとり、平均  $\overline{Bo}$ ,  $\overline{Md}$  を定義する<sup>(9)</sup>。すなわち、

$$\overline{Bo} = \sum X_i \cdot (Bo)_i$$

$$\overline{Md} = \sum X_i \cdot (Md)_i$$

ここで  $X_i$  は、合金元素  $i$  の原子分率であり、 $(Bo)_i$  と  $(Md)_i$  はその  $Bo$  値と  $Md$  値である。チタン合金では表 1 の値を使えば良い。

Pauling 以来これまで、原子の大きさや電気陰性度のようなパラメータが原子間の化学結合を表すのに使われてきた。そして金属材料においても、これらパラメータは、例

えば合金の固溶限や結晶構造のような基本的な問題を理解するために用いられてきた。このような古典的パラメータに比べて、 $Bo$  と  $Md$  は合金クラスターの計算より直接求められたパラメータであり、いろいろな合金物性と関係しているものと思われる。

#### 4. 合金パラメータによる合金の特性評価

すでに他の解説<sup>(2)-(5)</sup>などで、特性評価の幾つかの具体例を説明しているの、ここでは比較的新しい例を紹介することにする。

##### (1) ニッケル合金

これまで種々のニッケル基超耐熱合金が作られてきた。図 3 は、これまでに開発された普通鑄造ニッケル合金①～⑲の 0.2% 耐力を、 $\overline{Bo}$ - $\overline{Md}$  図上にプロットしたものである。図中に等 0.2% 耐力線が点線で示されている。経験的に作られた合金は、次第に改良されて高強度となってきたが、おもしろいことにそれら合金は  $\overline{Md}$  が 0.157 aJ (0.98 eV),  $\overline{Bo}$  が 0.67 の近傍に集まっている。最近、話

表 1 bcc チタン合金の  $Bo$ ,  $Md$  値。

3d 遷移金属	$Bo$	$Md$ (aJ)[eV]	4d 遷移金属	$Bo$	$Md$ (aJ)[eV]	5d 遷移金属	$Bo$	$Md$ (aJ)[eV]	非遷移金属	$Bo$	$Md$ (aJ)[eV]
Ti	2.790	0.3921[2.447]	Zr	3.086	0.4701[2.934]	Hf	3.110	0.4766[2.975]	Al	2.426	0.3525[2.200]
V	2.805	0.2999[1.872]	Nb	3.099	0.3884[2.424]	Ta	3.144	0.4055[2.531]	Si	2.561	0.3525[2.200]
Cr	2.779	0.2368[1.478]	Mo	3.063	0.3142[1.961]	W	3.125	0.3320[2.072]	Sn	2.283	0.3365[2.100]
Mn	2.723	0.1913[1.194]	Tc	3.026	0.2073[1.294]	Re	3.061	0.2387[1.490]			
Fe	2.651	0.1553[0.969]	Ru	2.704	0.1376[0.859]	Os	2.980	0.1631[1.018]			
Co	2.529	0.1293[0.807]	Rh	2.736	0.0899[0.561]	Ir	3.168	0.1085[0.677]			
Ni	2.412	0.1160[0.724]	Pd	2.208	0.0556[0.347]	Pt	2.252	0.0234[0.146]			
Cu	2.114	0.0908[0.567]	Ag	2.094	0.0314[0.196]	Au	1.953	0.0413[0.258]			

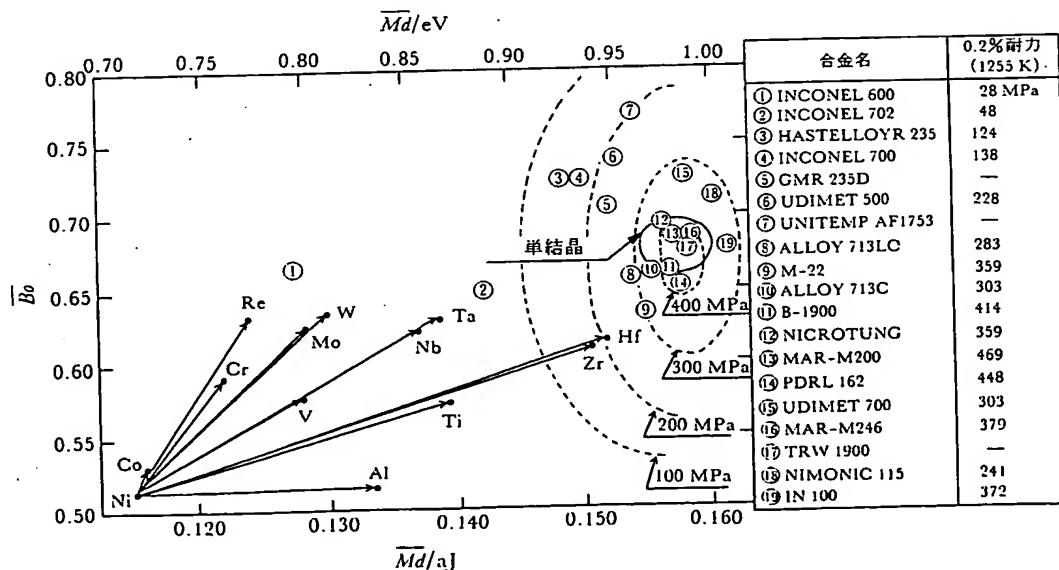


図 3 普通鑄造ニッケル合金の  $\overline{Bo}$ - $\overline{Md}$  図上での位置と等耐力線。ベクトルは Ni-10 mol% M 2 元合金の位置を表す。

題になっている単結晶合金は図中に示すように、この領域に存在している。このように  $\overline{Md}-\overline{Bo}$  図上の、ある限られた領域に合金設計の目標域があるわけである。

図中には、また Ni-10 mol%M 2 元系合金の位置をベクトルで示している。ベクトルの始点は純ニッケルの位置である。Co のように周期表の位置が Ni と近い金属では、 $\overline{Bo}$ ,  $\overline{Md}$  値があまり変わらないためベクトルは小さい。一方、例えば Hf や Zr のような金属では、 $\overline{Bo}$ ,  $\overline{Md}$  値が Ni のそれと大きく異なるため、ベクトルは大変大きくなっている。興味深いことには、Ti, Zr, Hf(4A 族), V, Nb, Ta(5A 族), Cr, Mo, W(6A 族) のように、周期表の族が同じ金属のベクトルは、ほぼ同じ方向を向いている。合金設計では、これら合金ベクトルを組合せて、 $\overline{Bo}-\overline{Md}$  図上の目標域にくる合金の組成を算出する。このことは以下に述べる合金でも同様である。

## (2) 鉄合金

鉄基オーステナイト合金を高温から焼入れすると、組成に依存していろいろな金属組織が現れる。図 4 は、その焼入れ組織状態を予測するための指標図である。これは従来より広く用いられているシェフラー図では難しい、高マンガン鋼の予測にも使える。また焼入れ後、1073 K で時効したときに望ましくない  $\sigma$  相が現れる領域も具体的に指定されている。参考のため、低放射化核融合炉壁用 Fe-Mn 合金の目標域を図中に示した。

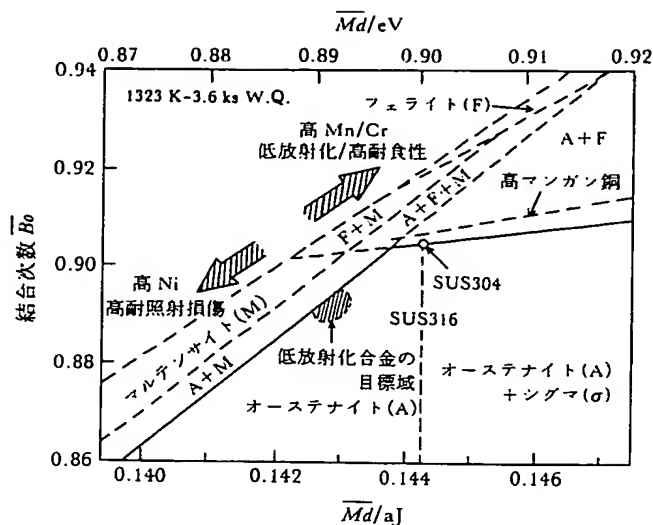


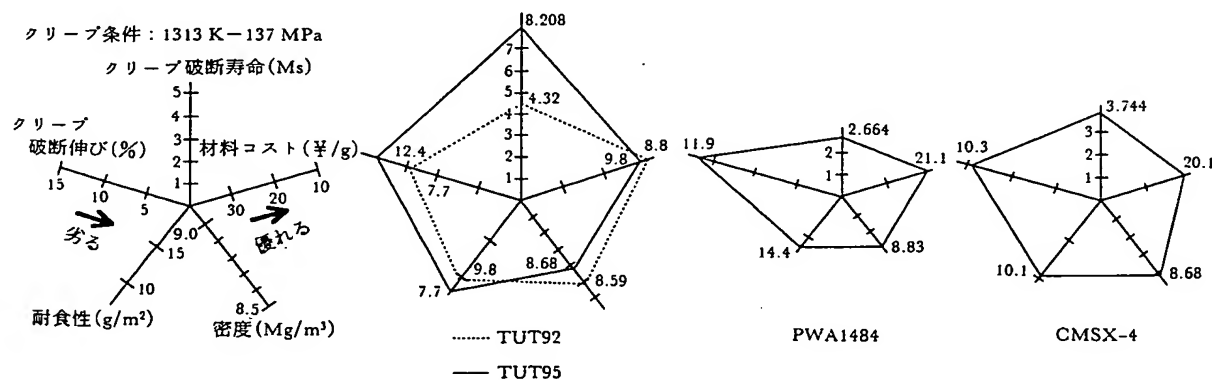
図 4 オーステナイト鋼の相安定指標図。

## 5. 合金設計

ここではニッケル合金とアルミニウム合金の 2 つに絞り、その設計例を具体的に紹介する。

### (1) Ni 基超単結晶合金

この単結晶合金はジェットエンジンのタービン翼材とし



設計合金と比較合金の諸特性比較

合金組成 (mol%)

	Ni	Cr	Al	Ti	Ta	W	Mo	Re	Co	Hf
TUT92*	Bal.	10.00	12.00	1.50	2.05	2.30	0.77	0.25	—	—
TUT95*	Bal.	10.00	12.00	1.50	2.69	2.32	0.77	0.25	—	—
PWA1484**	Bal.	5.98	12.92	—	2.99	2.03	1.30	1.00	10.56	0.03
CMSX-4**	Bal.	7.72	12.62	1.27	2.18	2.12	0.38	0.98	9.90	—

PWA1484 米国 Pratt & Whitney 社 CMSX-4 米国 Canon-Muskegon 社

\* 設計合金 \*\* 比較合金

図 5 Ni 基単結晶超耐熱合金の理論設計例。

て重要な先端金属材料である。本合金では、高温で使用中に金属組織が不安定となり、 $\sigma$ 相や $\mu$ 相などの脆い相が現れて機械的性質の劣化をきたすことがある。実は、この脆い相の生成を予測する方法(PHACOMP, Phase Computation の略)が今から約28年間に開発されて以来、“合金設計”という言葉が使いだされたという歴史的な経緯もある。しかし残念なことに、その予測精度が悪いことが大きな問題であった。最近、これに代わるものとして、 $\overline{Md}$  パラメータを使った新しいPHACOMP<sup>(12)</sup>が開発され、予測精度が著しく向上している。

図3に示した目標域の中で、単結晶の製造条件を考慮し、かつ新しいPHACOMPを使って、脆い化合物が現れないと言う条件の下で、合金設計を行った<sup>(13)</sup>。図5に示すように設計合金(TUT92, TUT95)は、他の単結晶合金(PWA1484, CMSX-4)に比べて、クリーブ破断寿命、破断のび、耐食性、密度、材料コストの5つの基本特性のバランスがよくとれている。

図6は、これまで作られてきた単結晶合金の $\overline{Bo}-\overline{Md}$ マップ上での位置を示している。これは図3の単結晶の部分の拡大図であるが、これまで作られた有望合金は、すべて $\overline{Bo}$ が0.665,  $\overline{Md}$ が0.1578 aJ (0.985 eV)の近傍に固まって存在している。例えば、PWA合金では、この領域から遠く離れたところにある⑩合金を改良して、この領域の⑨のPWA1484が開発された。また、CMSX合金でも⑧→⑩、⑨の改良は、上の領域に近づくように行われている。筆者らが開発した⑨のTUT92合金もこの領域にある。しかし⑦のTUT95合金は少し離れたところにある。このように依然、単結晶合金の目標域は細かなスケールでは絞りきれないのが現状である。しかしながら、 $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 図は合金を開発、改良するときの重要な指標になることは間違い

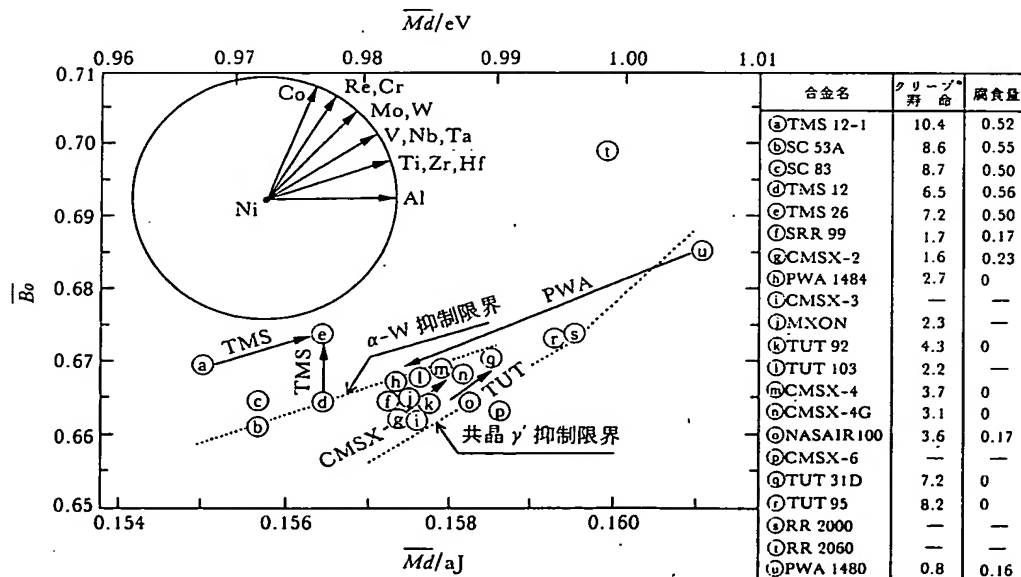
ない。

## (2) 軽量アルミニウム合金

近年、アルミニウム合金は軽量材料として注目を集めている。とりわけ、自動車の軽量化のための材料として、新合金の開発競争が国内外で活発に繰り広げられている。新合金を開発しようとするとき、その機械的性質が最も問題となる。これまで材料の強度は専ら、転位論を使って議論されてきたが、実際の強度を予測できるところまでには至っていない。ここでは転位論とは全く異なる電子論の新しい立場から、アルミニウム合金の強度特性を取り上げてみよう。

これまで説明してきた遷移金属とは異なり、アルミニウムのようなs, p電子がほぼ自由電子的な振舞いをする金属においては、d電子に関係したd軌道エネルギーレベル( $\overline{Md}$ )は、もはや有効なパラメータではない。それに代わって、s電子に関係したs軌道エネルギーレベル( $\overline{Mk}$ )が使えるかも知れない<sup>(14)</sup>。この $\overline{Mk}$ は $\overline{Md}$ と同様に、元素の電気陰性度や原子半径と相関をもつパラメータである。合金においては、 $\overline{Mk}$ の組成平均を $\overline{Mk}$ と定義し、これを強度の予測に用いる。例えば、図7は種々の展伸用アルミニウム合金の焼きなまし材の0.2%耐力、および引張強さを $\overline{Mk}$ を使って整理した結果である。合金の種類(1000~7000系合金)に関係なく、 $\overline{Mk}$ と0.2%耐力および引張強さとの間には直線的な相関が認められる。

これを基に、自動車用ボディパネル材の合金設計を行った。開発目標は引張強さ294 MPa、伸び30%とし、Al-Mg-Mn系合金(Al-5.3%Mg-0.2%Mn-0.05%RE(希土類金属またはY)-0.05%Zr合金)を設計した。この合金を実際に溶製して試験したところ、それは予想通り294 MPaの



\* クリーブ試験条件: 1313 K, 137 MPa

図6 ニッケル基単結晶合金の $\overline{Bo}-\overline{Md}$ 図上での位置。

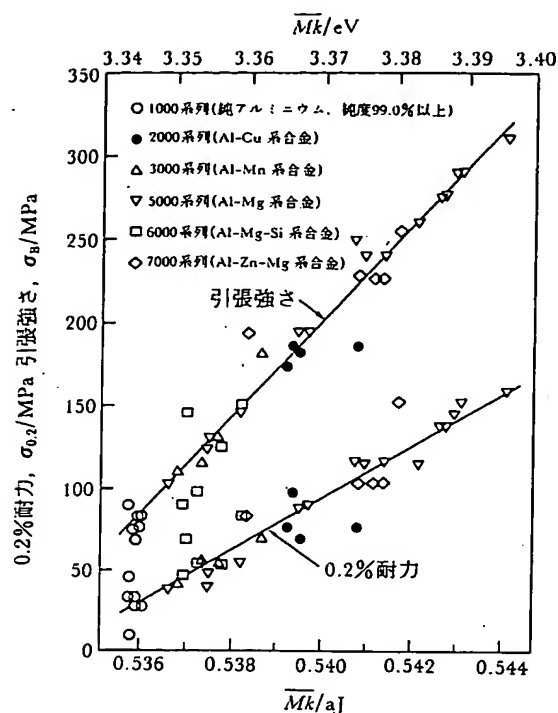


図7 展伸用アルミニウム合金の焼なまし材の引張強さおよび耐力と  $\overline{Mk}$  の関係。

引張強さと30%の伸びを示した。このように電子論を用いて多元系のアルミニウム合金の機械的性質が予測できる。このような取り扱い、アルミニウムと同様に、ほぼ自由電子的な振舞いをするマグネシウム合金でも可能であると思われる。

この他、高温用チタン合金<sup>(11)</sup>、高強度チタン合金<sup>(16)</sup>、高耐食チタン合金<sup>(17)</sup>、軽水炉用耐食ジルコニウム合金<sup>(10)</sup>、低放射化核融合炉壁用鉄合金<sup>(15)</sup>、高速増殖炉用鉄合金、可搬型高速増殖炉用ニオブおよびモリブデン合金、高強度非磁性鋼などの各種材料の設計と開発が行われている。

## 6. お わ り に

分子軌道計算を活用することによって、合金の新素材の設計と開発が大変容易になる。今後21世紀に向けて、このようなコンピュータ設計技術を用いて、夢のある材料研究が展開されることが期待される。

本稿で紹介した研究の多くは、文部省科学研究費のもとで行われた研究である。また電子構造の計算は、岡崎国立

共同研究機構、分子科学研究所電子計算機センターの HITAC-680H と S820 を使って行った。同計算機センターに対し厚くお礼を申し上げます。

## 文 献

- (1) 平野 徹：材料科学，26(1989)，216.
- (2) 森永正彦，湯川夏夫，足立裕彦：日本金属学会会報，21(1984)，911.
- (3) 森永正彦，湯川夏夫，足立裕彦：鉄と鋼，71(1985)，1441.
- (4) 森永正彦，湯川夏夫，足立裕彦：日本金属学会会報，27(1988)，165.
- (5) 森永正彦：先端材料の基礎知識，日本材料学会編，オーム，(1991)，pp. 287-297.
- (6) M. Tsukada, H. Adachi and C. Satoko: Progress in Surface Science, 14(1983)，113.
- (7) R. S. Mulliken: J. Chem. Phys., 23(1955)，1833.
- (8) M. Morinaga, N. Yukawa and H. Adachi: J. Phys. F: Met. Phys., 15(1985)，1071.
- (9) 森永正彦，湯川夏夫：計算材料科学，堂山昌男，山本良一編，海文堂出版，(1987)，pp. 152-173.
- (10) M. Morinaga, Y. Murata and H. Ezaki: Proc. of International Symposium on Materials Chemistry in Nuclear Environment, March 12-13, Tsukuba, Japan, Promotion Committee on Nuclear Cross-over Research, and Specialist Committee on Nuclear Materials, (1992)，pp. 241-252.
- (11) M. Morinaga, N. Yukawa, T. Maya, K. Sone and H. Adachi: Proc. of the Sixth World Conference of Titanium, June 6-9, Cannes, France, Société Française de Métallurgie, (1988)，1601.
- (12) M. Morinaga, N. Yukawa, H. Adachi and H. Ezaki: Superalloys 1984, Ed. M. Gell et al., The Metallurgical Society of AIME, (1984)，pp. 523-532.
- (13) K. Matsugi, R. Yokoyama, Y. Murata, M. Morinaga and N. Yukawa: Proc. of the 4th International Conference on High Temperature Materials for Power Engineering 1990, Commission of the European Communities, (1990)，pp. 1251-1260.
- (14) M. Morinaga, S. Nasu, H. Adachi, J. Saito and N. Yukawa: J. Phys.: Condens. Matter, 3(1991)，6817.
- (15) N. Yukawa, M. Morinaga, K. Nishiyama, Y. Matsumoto, Y. Murata and H. Ezaki: Reduced Activation Materials for Fusion Reactors, ASTM STP 1047, Ed. R. E. Klueh et al., American Society for Testing and Materials (1990)，pp. 30-46.
- (16) M. Morinaga, M. Kato, T. Kamimura, M. Fukumoto, I. Harada and K. Kubo: Proc. of the 7th World Conference on Titanium, The Minerals, Metals & Materials Society, (1992).
- (17) M. Morishita, M. Chikuda, Y. Ashida, M. Morinaga, N. Yukawa and H. Adachi: Mater. Trans., JIM, 32(1991)，264.